

DERWENT-ACC-NO: 1980-33370C

DERWENT-ACC- 1980-33370C
NO:DERWENT- 198019
WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Platinum group oxidising catalyst on chrome-plated carrier - prepd. by
electroplating in cell contg. nitric acid soln.

PATENT-ASSIGNEE: TANKA KIKINZOKU KOG[TANKN]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0113635 (September 18, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 55041805</u>	A March 24, 1980	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B01D053/36, B01J023/64 , B01J037/34 , C01B005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55041805A

BASIC-ABSTRACT:

The oxidising catalyst consists of a porous metal carrier body covered with a Cr layer and a Pt gp. catalyst metal deposited on the carrier body.

The catalyst is obtd. by electrolysing in HNO₃ soln. of a Pt gp. metal salt in a cell contg. the carrier body as cathode and a Pt plate as an anode, and thereby electroplating Pt gp. metal on the carrier body to produce the Pt catalyst. The soln. pref. contains 0.5-50 g/l of palladium nitrate and 3-120 g/l of HNO₃, and the electrolysis is carried out with 0.1-3A/dm² of cathodic current density at 20-60 degrees C.

In an example, a porous Ni-Cr alloy having 1.5-2 mm average port size was covered with Cr layer to obtain a sponge type carrier body containing 25% Cr. A soln. contg 12 g/l of HNO₃ and 4 g/l of palladium nitrate was electrolysed using as anode Pt plated Ti and a cathode of the sponge type carrier body with cathodic current density of 0.3 a/dm² at 30 degrees C for 12 mins. Pd was electroplated on the carrier body to obtain the catalyst.

TITLE-TERMS: PLATINUM GROUP OXIDATION CATALYST CHROME PLATE CARRY
PREPARATION ELECTROPLATING CELL CONTAIN NITRIC ACID
SOLUTIONADDL-
INDEXING- PALLADIUM NITRATE CHROMIUM@
TERMS:

DERWENT-CLASS: J04 M11

CPI-CODES: J04-E04A; M11-A05; N02-F02; N06-E;

PAT-NO: JP355041805A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55041805 A
TITLE: PLATINUM GROUP OXIDATION CATALYST AND PREPARATION THEREOF
PUBN-DATE: March 24, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TSURUMI, KAZUNORI	
FUJIMOTO, TOSHIHIDE	
WATANABE, MASAYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANAKA KIKINZOKU KOGYO N/A KK	

APPL-NO: JP53113635
APPL-DATE: September 18, 1978

INT-CL B01J023/64 , B01D053/36 , B01J037/02 , B01J037/34 , C01B005/00 , C01B031/20 ,
(IPC): C25D003/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a catalyst having a prolonged life by depositing a platinum group metal on a porous metal carrier having a surface consisting of chromium layer to prevent the formation of an alloy of a platinum group metal and carrier metal.

CONSTITUTION: The surface of a porous metal substrate such as chromium or nickel-chromium alloy is treated by chromium plating or chromising to produce a chromium layer on the surface. A platinum group metal such as palladium is deposited on the chromium layer surface of the porous metal carrier by various methods such as electrodeposition, impregnation, etc. to produce a platinum group metal-based oxidation catalyst. If the catalyst is exposed to oxidation atmosphere at a temperature of 400 ~ 500°C, the reaction between chromium and the platinum group metal is prevented and a catalyst having a prolonged life is obtained.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

WEST

Generate Collection

Print

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.☐ 1. Document ID: JP 55041805 A

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Mar 24, 1980

PUB-NO: JP355041805A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55041805 A

TITLE: PLATINUM GROUP OXIDATION CATALYST AND PREPARATION THEREOF

PUBN-DATE: March 24, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TSURUMI, KAZUNORI

FUJIMOTO, TOSHIHIDE

WATANABE, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

APPL-NO: JP53113635

APPL-DATE: September 18, 1978

INT-CL (IPC): B01J 23/64; B01D 53/36; B01J 37/02; B01J 37/34; C01B 5/00; C01B 31/20;
C25D 3/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a catalyst having a prolonged life by depositing a platinum group metal on a porous metal carrier having a surface consisting of chromium layer to prevent the formation of an alloy of a platinum group metal and carrier metal.

CONSTITUTION: The surface of a porous metal substrate such as chromium or nickel-chromium alloy is treated by chromium plating or chromising to produce a chromium layer on the surface. A platinum group metal such as palladium is deposited on the chromium layer surface of the porous metal carrier by various methods such as electrodeposition, impregnation, etc. to produce a platinum group metal-based oxidation catalyst. If the catalyst is exposed to oxidation atmosphere at a temperature of 400~500°C, the reaction between chromium and the platinum group metal is prevented and a catalyst having a prolonged life is obtained.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw	Desc	Image							

KWIC

☐ 2. Document ID: JP 55041805 A

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Mar 24, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-33370C
DERWENT-WEEK: 198019
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Platinum group oxidising catalyst on chrome-plated carrier - prepd. by electroplating in cell contg. nitric acid soln.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TANKA KIKINZOKU KOG

TANKN

PRIORITY-DATA: 1978JP-0113635 (September 18, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 55041805 A	March 24, 1980		000	

INT-CL (IPC): B01D 53/36; B01J 23/64; B01J 37/34; C01B 5/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP55041805A

BASIC-ABSTRACT:

The oxidising catalyst consists of a porous metal carrier body covered with a Cr layer and a Pt gp. catalyst metal deposited on the carrier body.

The catalyst is obtd. by electrolysing in HNO₃ soln. of a Pt gp. metal salt in a cell contg. the carrier body as cathode and a Pt plate as an anode, and thereby electroplating Pt gp. metal on the carrier body to produce the Pt catalyst. The soln. pref. contains 0.5-50 g/l of palladium nitrate and 3-120 g/l of HNO₃, and the electrolysis is carried out with 0.1-3A/dm² of cathodic current density at 20-60 degrees C.

In an example, a porous Ni-Cr alloy having 1.5-2 mm average pore size was covered with Cr layer to obtain a sponge type carrier body containing 25% Cr. A soln. contg 12 g/l of HNO₃ and 4 g/l of palladium nitrate was electrolysed using as anode Pt plated Ti and a cathode of the sponge type carrier body with cathodic current density of 0.3 A/dm² at 30 degrees C for 12 mins. Pd was electroplated on the carrier body to obtain the catalyst.

TITLE-TERMS: PLATINUM GROUP OXIDATION CATALYST CHROME PLATE CARRY PREPARATION
ELECTROPLATING CELL CONTAIN NITRIC ACID SOLUTION

ADDL-INDEXING-TERMS:

PALLADIUM NITRATE CHROMIUM@

DERWENT-CLASS: J04 M11

CPI-CODES: J04-E04A; M11-A05; N02-F02; N06-E;

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw Desc	Image								

KMC

Generate Collection

Print

Terms	Documents
jp-55041805-\$.did.	2

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—41805

⑨ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和55年(1980)3月24日
B 01 J 23/64	1 0 3	7624—4G	発明の数 2 審査請求 未請求
// B 01 D 53/36	1 0 4	6675—4D	
B 01 J 37/02		7624—4G	
37/34		7624—4G	
C 01 B 5/00		7059—4G	
31/20		6765—4G	
C 25 D 3/50		7602—4K	(全 6 頁)

⑭ 白金族系酸化触媒及びその製法

属工業株式会社市川工場内

⑮ 特 願 昭53—113635

⑯ 発 明 者 渡辺正之

⑰ 出 願 昭53(1978)9月18日

市川市高谷2015番地7田中貴金

⑱ 発 明 者 鶴見和則

属工業株式会社市川工場内

市川市高谷2015番地7田中貴金
属工業株式会社市川工場内

⑲ 出 願 人 田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁
目14番地3

⑳ 発 明 者 藤本俊秀

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木功

市川市高谷2015番地7田中貴金

明 細 書

1. 発明の名称 白金族系酸化触媒及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 表面にクロム層を有する多孔質金属体を担体とし、該担体の表面に白金族金属が被着されていることを特徴とする、白金族系酸化触媒。

(2) 表面にクロム層を有する多孔質金属体からなる担体に電気メッキ法、化学メッキ法又は浸漬法により白金族金属を被着せしめることを特徴とする、白金族系酸化触媒の製法。

(3) 特許請求の範囲(2)記載の製法に於て、担体を陰極とし且つ白金メッキタンを陽極として白金族金属塩の硝酸水溶液中で電解処理する電気メッキ法により陰極に白金族金属を電着せしめることを特徴とする、表面にクロム層を有する多孔質金属体を担体とする白金族系酸化触媒の製法。

(4) 特許請求の範囲(3)記載の製法に於て、メッキ浴が、遊離硝酸濃度3～120g/l及びパラジウム濃度0.5～50g/lの硝酸パラジウム溶液であり、浴温20～60℃、陰極電流密度0.1～

3 A/dm²の条件下で電着が行われることを特徴とする製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は白金族系酸化触媒及びその製法に係り、殊に多孔質金属体を担体とするこの種触媒及びその製法に係る。

一般に触媒はその表面積を大ならしめ以て接触効率の向上を図るために多孔化されるが、貴金属を活性体とする触媒に於ては主としてコスト的観点に立つて貴金属自体を多孔化せず、別異の比較的安価な多孔質体を担体とし該担体の表面に貴金属が被着せしめられることにより製造されている。

従来、トルエン、水素、炭素含有ガス等の気相酸化に用いられる触媒の活性体としてはパラジウム等の白金族金属が用いられ、その担体としてはγ-アルミナの多孔性ペレットが汎用されて来た。然るに、斯かるアルミナペレットは湿気等により崩壊する傾向があり且つ使用中に次第に粉化して目塞りを生じ活性能が低下したり、又粉化に伴な

い表面に被着している活性体たる貴金属が次第に逃出する等の欠陥を有している。

斯かる欠陥を回避するために、銅、ニッケル、鉄又はこれ等の合金等を基質とする多孔質担体が提案されており、これ等多孔質金属担体を有する触媒はそれなりに評価されているがこれ等の金属担体にも欠陥がある。即ち、上記の如き目的即ち気相酸化に供せられる触媒は400～500℃の比較的高い温度に曝されるが、この際に活性体たる白金族金属は担体金属中に次第に拡散侵入して合金化され、斯くて活性能が比較的短期間で且つ急激に低下してしまふことである。この欠陥は、合金化により低下した又は失われた触媒の活性能賦活が不可能であることを考え併せれば、極めて重大なものとなる。

斯くて、本発明の1目的は多孔質金属体を担体とする白金族系酸化触媒であつて、高温に曝されても活性体である白金族金属と担体金属との合金化が生じ難く、斯くて長寿命を有する白金族系触媒を提供することである。

-3-

鉄合金、ニッケル-クロム-アルミニウム合金であることができ、更にはクロマイジング処理したこれ等クロム合金、ニッケル又は鉄であることができる。

また表面にクロム層を有する多孔質金属体は基体がクロムである場合はそのままよく、また上述した他の合金である場合には基体にクロムメッキを施すか、あるいはまたクロマイジング処理の条件をコントロールして表面にクロム層を形成したものであることができる。更に表面のクロム層は基体の全面または一部であることができる。

本発明に依る触媒の製法に於て、担体としての表面にクロム層を有する多孔質金属体の基体の材質が、クロマイジング処理されたニッケル又は上述のクロム合金若しくはクロマイジング処理された斯かるクロム合金である場合には、白金族金属の被着を電気メッキ法により行なうのが好ましい。この場合に、電気メッキは、担体を陰極とし且つ白金メッキタンを陽極として白金族金属塩の硝酸水溶液から成る浴中で行われる。白金族金属と

-5-

本発明の特殊目的は、酸化性雰囲気中に曝される場合に、活性体たる白金族金属が酸化により次第に活性能の低下する場合にも還元処理することにより容易に活性能の賦活をなし得る、白金族系酸化触媒を提供することである。

本発明に依れば、叙上の目的は、表面にクロム層を有する多孔質金属体を担体とし、該担体の表面に白金族金属が被着されている白金族系触媒により達成される。

本発明の他の目的は、クロム含有多孔質金属体を担体とする叙上の如き白金族系触媒の製法を提供することである。

本発明に依れば、この目的は、表面にクロム層を有する多孔質金属体からなる担体に電気メッキ法、化学メッキ法又は浸漬法により白金族金属を被着せしめることにより達成される。

本発明に依る触媒に於て、担体となるべき表面にクロム層を有する多孔質金属体の基体の材質としてはクロム自体から成るものであることができ、或は又ニッケル-クロム合金、ニッケル-クロム-

-4-

してパラジウムを被着せしめる場合にメッキ浴としては遊離硝酸濃度3～120g/l及びパラジウム濃度0.5～50g/lの硝酸パラジウム溶液が適当であり、浴温20～60℃、陰極電流密度0.1～3A/dm²の条件下でメッキ処理を行うのが適当であり、斯くすることにより金属担体の溶解や易剝離性のパラジウム析出を生ずることなしに金属担体への被着強度の高いパラジウムメッキが可能となる。

本発明に依る触媒は後述の試験例に示される通り極めて長寿命を有しているが、これは担体を構成するクロムが白金族金属と反応して合金を構成することがなく又担体の1部を構成しているクロムが担体の他部分を構成しているクロム以外の金属部分への白金族金属の拡散侵入を阻害するためと推測される。

次に、本発明に依る触媒の製法を実施例に関連して説明する。

実施例1

基体がニッケル-クロム合金であつて平均孔径

-6-

1.5 ~ 2 mmを有し且つクロマイジング処理によりその表面の略々すべてにクロム層を有するクロム含量25%の市販の海绵状金属体より直径25 mm厚さ5 mmの円盤体を作製した。該円盤体を陰極とし、陽極に白金メッキチタン板を用い且つ遊離硝酸濃度12 g/lであつてパラジウム濃度4 g/lの硝酸パラジウム溶液300 mlをメッキ浴とし、浴温30℃、陰極電流密度0.3 A/dm²の条件下にてメッキ処理した処、12分間で0.02 gのパラジウムが陰極として用いた担体に電着した。担体に電着したパラジウムは金属光沢を呈し担体上に堅く固着していた。

この様にして、直径25 mm厚さ5 mmの円盤状触媒を15枚製作した後にメッキ浴の金属イオン濃度を測定した処、Niイオン濃度は0.2 mg/l以下であり又Crイオン濃度は0.1 mg/l以下であり、メッキ処理前に測定した濃度と変りなく、従つてメッキ処理による担体金属の溶出は認められなかつた。

-7-

通りの結果が得られた。

この図より、本発明による触媒は公知の触媒に比して触媒層の温度が低くとも所望の活性を有していることが判る。

本発明に依る触媒の温度に基因する影響を調べるために、触媒層の温度を400℃になし、上記組成のトルエンガスを上記流量で送り24時間に亘り処理したが触媒性能の劣化は認められなかつた。

更に触媒層の温度を500℃に設定し8時間に亘り処理した処触媒性能の低下が認められたので、トルエンガスを水素ガスに切換えて300℃で還元処理した処触媒性能は完全に賦活した。

b) 実施例2記載の方法により得られた触媒を使用して上記a)項と同様にして但し触媒層温度を500℃に設定して24時間に亘り処理した処性能の劣化は何等認められなかつた。

尚、パラジウム0.5%を含有する市販の銅担体触媒を使用して同様の処理を行なつた処、この公知触媒の活性は処理開始後2時間経過後から次第

実施例2

実施例1と同様にして但しメッキ時間を17分に設定した処、担体に0.03 gのパラジウムが電着した。

本例の場合にも、パラジウムは金属光沢を呈し担体表面に堅く固着しており且つ又メッキ処理に際しての担体金属の溶出が認められなかつた。

次に、実施例1及び2記載の方法により製作された触媒を使用して行われた試験例につき本発明を説明する。

試験例1

トルエンの気相酸化

a) 実施例1記載の方法により得られた円盤状パラジウム触媒を5枚重ねて管中に挿入して厚さ25 mmの触媒層とし、管内にトルエン1000 ppmを含有する空気を空間速度 2×10^4 /時間の流量で流し、流出するガスのトルエン濃度を出口に於て測定し、又パラジウム0.5%を含有する市販のγ-アルミナペレット担体触媒を対照体として使用して同様の測定を行なつた処第1図に示される

-8-

に低下し24時間後にはトルエン減少率が約80%に低下した。

これ等の結果は第2図に示されている。

試験例2

水素の気相酸化

実施例2記載の方法により得られた円盤状パラジウム触媒を5枚重ねて管中に挿入し厚さ25 mmの触媒層となし、管内に水素1%、酸素2%、残部窒素から成るガスを15 l/分の流量で流し、流出するガスの水素濃度を出口に於て測定し、又パラジウム0.5%を含有する市販のγ-アルミナペレット担体触媒を対照体として使用して同様の測定を行なつた処第3図に示される通りの結果が得られた。

この図から、市販の触媒ではその活性が触媒層温度に依存し、温度が高い程高活性を示すに対し、本発明に依る触媒は触媒層温度に殆んど依存せず常に高活性を示すことが判る。

尚、本発明に依る触媒と既述の公知触媒の温度による影響を調べるために、これ等触媒層の温度

を500℃にそれぞれ設定して、上記組成のガスを上記流量で送り48時間に亘り処理した処、第4図に示される通り本発明に依る触媒は活性能の劣化が何等認められなかつたのに対し、公知触媒は3時間程度で活性低下が生じその後急速に劣化してしまつた。

4. 図面の簡単な説明

添付図面中、

第1図は本発明に依る触媒と公知触媒とを使用してトルエンの気相酸化を行なつた場合の触媒層温度とトルエン減少率との関係をプロットしたグラフ、

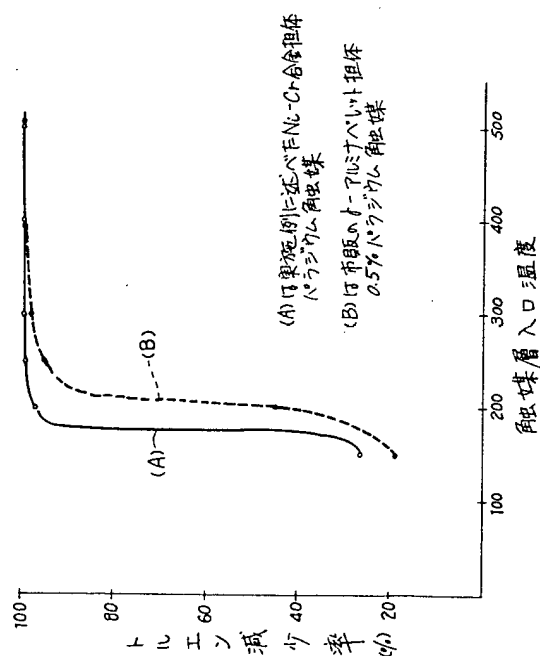
第2図は本発明に依る触媒と公知触媒とを使用してトルエンの気相酸化を行なうに当り触媒層温度を500℃に設定した場合の活性能を比較したグラフ、

第3図は、水素の気相酸化を行つた場合の触媒活性を比較した第1図と同様のグラフ、

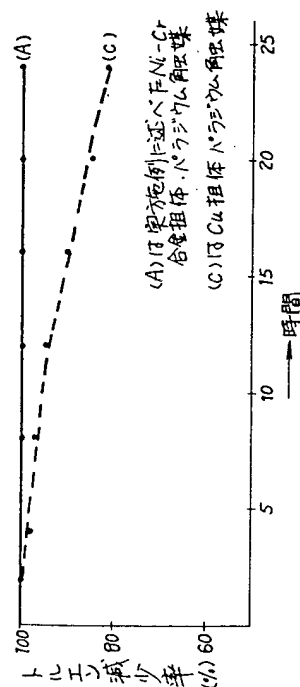
第4図は水素の気相酸化を行なつた場合の第2図と同様のグラフである。

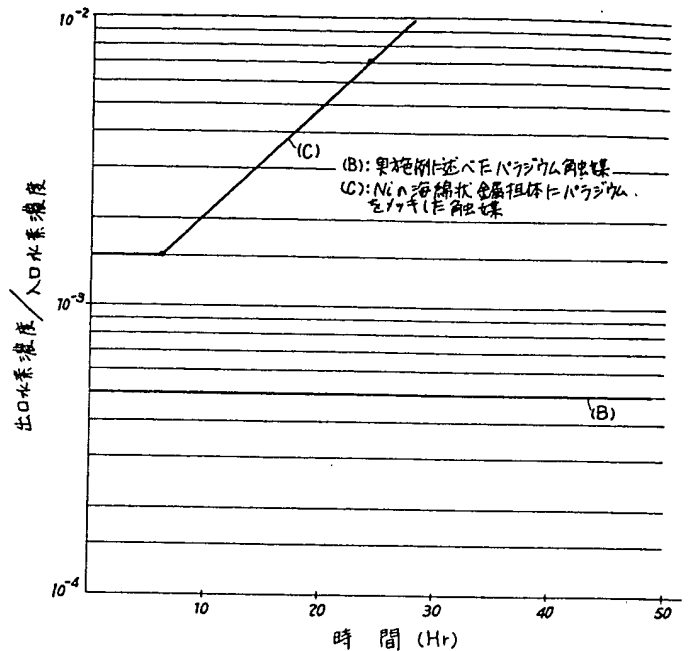
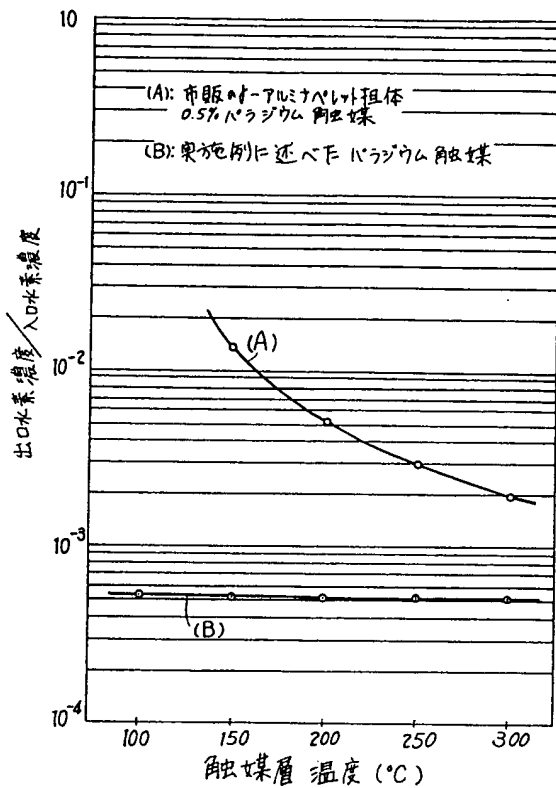
-11-

第1図



第2図





手続補正書(自発)

昭和54年1月13日

特許庁長官 坂谷 善二 殿

1. 事件の表示 特願昭53-113635号

2. 発明の名称

ハフキンゾクイサン カンヨクノイヨ セイホウ
白金族系酸化触媒及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区日本橋茅場町2丁目14番地3

田中貴金属工業株式会社

代表者 田中 淳一郎

4. 代理人 〒104

東京都中央区銀座8丁目9番6号

第2千成ビル6階

(6317) 井理士 佐々木 功

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、発明の詳細な説明の欄、及び委任状

6. 補正の内容

(1) 本願についての委任状を別紙の通り追加しま

す。

(2) 本願明細書中の特許請求の範囲を別紙の通り補正します。

(3) 本願明細書第2頁第5行目に「この種触媒」とあるを「この種の触媒」と補正します。

7. 添附書類の目録

(1) 委任状 1通

法。

特許請求の範囲

1. 表面にクロム層を有する多孔質金属体を担体とし、該担体の表面に白金族金属が被着されていることを特徴とする白金族系酸化触媒。
2. 表面にクロム層を有する多孔質金属体からなる担体に電気メッキ法、化学メッキ法又は浸漬法により白金族金属を被着せしめることを特徴とする白金族系酸化触媒の製法。
3. 特許請求の範囲(2)記載の製法において、担体を陰極とし且つ白金メッキチタンを陽極として白金族金属塩の硝酸水溶液中で電解処理する電気メッキ法により陰極に白金族金属を電着せしめることを特徴とする、表面にクロム層を有する多孔質金属体を担体とする白金族系酸化触媒の製法。
4. 特許請求の範囲(3)記載の製法に於て、メッキ浴が、遊離硝酸濃度 $3 \sim 120 \text{ g/l}$ 及びパラジウム濃度 $0.5 \sim 50 \text{ g/l}$ の硝酸パラジウム溶液であり、浴温 $20 \sim 60^\circ \text{C}$ 、陰極電流密度 $0.1 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ の条件下で電着が行われることを特徴とする製